

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 545 325**

②1 N° d'enregistrement national :

**83 07572**

⑤1 Int Cl<sup>2</sup> : A 01 N 25/12.

09/529480

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 6 mai 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 45 du 9 novembre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : SEDAGRI — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Henri Antoine Jean Frima et Jean-Luc  
Marie André Marcais.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean Leboulenger.

⑤4 Granulés de substances solides à activité phytopharmaceutique et leur procédé de préparation.

⑤7 L'invention concerne la granulation de substances solides  
à activité phytopharmaceutique.

Pour préparer des granulés contenant de 60 à 95 % en  
poids de matière active, on utilise comme liant un copolymère  
d'anhydride maléique et de di-isobutylène sous forme de sel  
alcalin ou d'ammonium, en une quantité de 3 à 25 % par  
rapport au poids des granulés.

Les granulés selon l'invention présentent une bonne résis-  
tance mécanique à sec et se désagrègent facilement dans  
l'eau en donnant une suspension homogène et stable de  
particules finement divisées.

FR 2 545 325 - A1

PTO 2002-0029

S.T.I.C. Translations Branch

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne la préparation de granulés se désagrégeant rapidement et totalement dans l'eau, à partir de substances solides finement divisées qui ne sont pas spontanément dispersibles dans l'eau, en particulier à partir de telles substances à activité phytopharmaceutique.

Pour pallier les inconvénients des présentations actuelles sous forme de poudres mouillables ou de dispersions aqueuses (utilisation de charges inertes minérales ou d'eau et d'antigel ; instabilité au stockage ; pollution par formation de poussières ou par écoulement ; pertes à la vidange des emballages ; etc...), on a déjà proposé de présenter les substances solides à activité phytopharmaceutique sous forme de granulés qu'on peut préparer selon différents procédés parmi lesquels on peut citer plus particulièrement :

- l'atomisation qui consiste à préparer une dispersion aqueuse comprenant la substance solide, un liant et divers additifs, puis à sécher ce liquide pompable et dispersable en gouttes dans une tour d'atomisation ;

- l'agglomération qui consiste à incorporer la substance solide à des charges minérales avec divers additifs et souvent un liant, puis à humidifier cette composition et à l'extruder ou mélanger pour obtenir des granules.

Le procédé par atomisation conduit généralement à de petites billes d'un diamètre moyen inférieur à 500  $\mu$ m dont une partie importante est située en dessous de 200  $\mu$ m. Bien que leur teneur en matière active soit relativement élevée, la densité apparente des granules obtenus reste faible et le coût de séchage est important puisqu'il faut éliminer 25 à 40 parties d'eau pour 75 à 60 parties de matières sèches ; d'autre part, la faible granulométrie ne permet pas d'éliminer complètement les poussières.

La consistance, la densité apparente, la granulométrie et la redispersion dans l'eau des granules obtenus par agglomération sont

variables et dépendent de la teneur en charges minérales, de la quantité de liquide utilisée pour l'humidification, des conditions d'extrusion ou de mélange.

Dans la demande de brevet japonais publiée le 18 Janvier 1973 sous le n° 1501/73, on a décrit un procédé de préparation de granulés de substances solides à activité phytopharmaceutique qui consiste à incorporer à un mélange d'une matière active et d'une charge minérale un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible à base d'un acide carboxylique insaturé comme l'acide maléique ou un copolymère d'un tel acide avec un comonomère tel que l'acétate de vinyle ou le styrène, à humidifier avec 5 à 30 % d'eau par rapport au poids du mélange sec et à granuler dans un granulateur à tambour ou par extrusion. Un inconvénient majeur de ce procédé réside dans le fait qu'il met en oeuvre une forte quantité de charges minérales (50 à 98 % par rapport au poids des granules dont la teneur en matière active n'excède pas 30 %), ce qui augmente les doses d'utilisation et grève considérablement le coût de revient et les frais de transport des spécialités phytopharmaceutiques.

Pour des raisons économiques et pratiques évidentes, on recherche des granules dont la teneur en matière active est aussi élevée que possible, mais qui néanmoins se désagrègent facilement dans l'eau en donnant une suspension homogène et stable de particules dont les dimensions sont celles du solide divisé avant granulation. Cet objectif n'est pas évident à atteindre car les charges minérales qui, contrairement aux matières actives à granuler, présentent une bonne dispersibilité spontanée dans l'eau et jouent le rôle de diluant vis-à-vis des autres matières solides en limitant leur cohésion physique interparticulaire, facilitent par leur présence la dispersion dans l'eau des matières solides non spontanément dispersibles dans l'eau.

Il a maintenant été trouvé, dans les services de la demanderesse, qu'on peut parvenir à ce résultat et ceci, quelle que soit la matière active à granuler, si l'on utilise comme liant un copolymère d'anhydride maléique et de di-isobutylène sous forme de sel alcalin ou d'ammonium. On a en effet constaté qu'un tel copolymère permet d'assurer

la cohésion mécanique du granulé sec, sans gêner sa redispersion lors du remouillage. De plus, les propriétés dispersantes de ce copolymère sont parfois suffisantes pour qu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser un dispersant spécifique de la matière active à granuler.

5 L'invention a donc pour objet des granulés de substances solides à activité phytopharmaceutique, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 60 à 95 % en poids de matière active et de 3 à 25 % en poids d'un copolymère d'anhydride maléique et de di-isobutylène sous forme de sel alcalin ou d'ammonium.

10 L'expression "matière active" désigne ici toute substance présentant une activité phytopharmaceutique qu'elle soit insecticide, acaricide, fongicide, herbicide, répulsive ou autre. Les granulés selon l'invention peuvent contenir une seule matière active ou un mélange de substances dont les activités peuvent être complémentaires  
15 ou de nature différentes.

Comme signalé précédemment, le copolymère selon l'invention possède des propriétés dispersantes. Cependant, dans le cas des matières actives particulièrement difficiles à disperser ou quand, pour des raisons économiques, on souhaite éviter l'emploi d'une proportion  
20 élevée de copolymère selon l'invention, il est recommandé d'utiliser aussi un dispersant approprié. Ce dispersant qui peut être ionique ou non-ionique, est de préférence choisi, selon la matière active à granuler, parmi ceux que l'on utilise couramment dans l'industrie pour préparer des poudres mouillables à partir de la même matière active.  
25 La quantité de dispersant spécifique par rapport au poids des granulés peut aller jusqu'à 7 %, mais est de préférence comprise entre 2 et 4 %.

En plus de la matière active, du copolymère anhydride maléique/di-isobutylène et éventuellement du dispersant, les granulés selon l'invention peuvent également contenir des produits auxiliaires  
30 et/ou des charges inertes favorisant l'application.

Comme exemples de produits auxiliaires dont la proportion dans les granulés peut atteindre 25 % en poids, on peut citer plus

spécialement :

- les colorants, solubles ou insolubles dans l'eau, destinés à colorer les granulés ou le substrat traité ;
- 5 - les agents antimoussants destinés à éviter la formation trop abondante de mousses dans les cuves de préparation des bouillies de traitement ;
- les agents protecteurs permettant de stabiliser la matière active contre l'oxydation, les variations de pH et les rayons UV ;
- 10 - les solides supports tels que, par exemple, les silices précipitées et les silicates de calcium, qui permettent de fixer des matières actives liquides ou cireuses afin de pouvoir les broyer à sec en une poudre stable ;
- 15 - les produits connus pour modifier les propriétés d'adhésion de la bouillie de traitement sur les végétaux ou favoriser l'activité phytopharmaceutiques.

Bien que l'objectif de la présente invention soit d'obtenir des granulés ayant une teneur en matière active très élevée, les granulés selon l'invention peuvent néanmoins contenir, si on le désire, jusqu'à 25 % de charges inertes. Ces charges qui sont le plus souvent de nature 20 minérale et n'interviennent pas sur l'activité des autres constituants, sont habituellement incorporées pour ajuster la teneur en matière active afin que celle-ci soit compatible avec un fractionnement simple de la dose à utiliser en fonction, par exemple, des surfaces agricoles à traiter. Les charges inertes couramment utilisées à cet effet sont les 25 carbonates, sulfates, silicates et argiles.

Les granulés selon l'invention peuvent être préparés d'une façon connue en soi, comprenant les étapes suivantes : broyage, humidification, granulation proprement dite, séchage et éventuellement calibrage.

30 La substance solide à granuler qui peut être la matière active seule ou son mélange avec les autres constituants solides des

granulé et d'abord broyées à sec, par exemple dans un broyeur à jet d'air, jusqu'à l'obtention de fines particules ayant les dimensions requises pour l'application, ce qui correspond, dans la plupart des cas, à un diamètre moyen de l'ordre de 5 à 7  $\mu\text{m}$  et à un pourcentage inférieur à 0,2 % en particules de diamètre supérieur à 40  $\mu\text{m}$ . Pour les substances brutes se présentant sous forme de blocs compacts plus ou moins gros, ce broyage fin peut être avantageusement précédé par un concassage et/ou un broyage mécanique pour obtenir des particules intermédiaires dont la dimension moyenne est inférieure à 200  $\mu\text{m}$ .

Dans certains cas, la matière à granuler peut se présenter sous une forme suffisamment fine et ne nécessite donc aucun broyage.

A moins qu'il n'ait déjà été incorporé à la matière active avant broyage, le copolymère selon l'invention est mélangé avec la poudre fine à granuler et le mélange est humidifié en ajoutant de l'eau éventuellement additionnée d'un dispersant. Pour 85 à 75 parties de solide à granuler, une quantité de liquide de 15 à 25 parties en poids permet d'obtenir des granulés dont au moins 95 % ont une dimension comprise entre 0,2 et 2 mm. La taille moyenne des granules varie dans la même sens que la quantité de liquide d'humidification.

La granulation proprement dite du mélange humide peut être réalisée suivant l'une quelconque des techniques et appareils de granulation bien connus de l'homme du métier (cf. par exemple l'ouvrage de P.J. SHERRINGTON et R. OLIVER intitulé "Granulation", éd. HEYDEN 1981), à l'exception de l'atomisation en raison de l'importante quantité d'eau à éliminer.

Les granules humides ainsi obtenus sont ensuite séchés par tout moyen connu, en veillant toutefois à ce que la température des granules au cours du séchage reste inférieure à la température de fusion ou de ramollissement des constituants des granules pour éviter une réagglomération irréversible des particules élémentaires ou une inactivation par plastification des tensio-actifs éventuellement présents dans les granules.

Les granulés secs peuvent éventuellement être calibrés par tamisage, les parties en dehors de la plage de granulométrie retenue pouvant être recyclées dans les opérations ultérieures.

5 Les granulés selon l'invention présentant une bonne résistance mécanique à sec avec une mise hors poussières totale. Leur coulabilité ainsi que leur densité apparente, élevée et stable, permettent un dosage volumétrique reproductible. Par simple mélange avec l'eau, ils donnent une suspension homogène et stable de particules dont les dimensions sont celles du solide divisé avant granulation.

10 Pour évaluer les propriétés des granulés selon l'invention, on a utilisé les tests suivants :

15 - Répartition granulométrique : On fait passer les granulés secs sur un empilage de 7 tamis AFNOR x 11-501 ayant une ouverture de mailles de 0,200 ; 0,315 ; 0,500 ; 0,800 ; 1 ; 1,6 et 2 mm en émettant légèrement les granulés sur le plus gros tamis. Après tamisage, on pèse chaque fraction pour obtenir la répartition granulométrique. Les fractions comprises entre 0,315 et 1,6 mm sont ensuite rassemblées et mélangées pour les soumettre aux tests qualitatifs suivants

20 - Densité apparente : Cette caractéristique est déterminée en pesant 100 ml de granulés dans une éprouvette graduée, remplie sans tassement.

25 - Consistance : On apprécie cette caractéristique simplement et rapidement en déposant quelques granulés dans le creux de la main et en essayant de les écraser avec l'ongle. Les granulés sont dits "friables" s'ils se transforment en poudre. Ils sont dits "durs" dans le cas contraire.

30 - Vitesse de délitage : On introduit 5 g de granulés dans une éprouvette à bouchon contenant 100 ml d'eau. On laisse mouiller pendant une minute, puis retourne 30 fois l'éprouvette et verse son contenu sur un tamis AFNOR x 11-501 de 40 µm d'ouverture de maille. Après simple égouttage (sans laver) et séchage à l'étuve, on pèse le résidu et calcule le pourcentage en poids de granulés restés sur le tamis (refus).

Les résultats sont intéressants si ce refus est inférieur à 20 %.

Les exemples suivants, dans lesquels les parties et pourcentages indiqués sont exprimés en poids, illustrent l'invention sans la limiter. Comme copolymère d'anhydride maléique et de di-isobutylène (sel de sodium), on a utilisé le produit commercialisé par la société Soprosols sous le nom de SOPROPON T 36 qui se présente sous forme d'une poudre blanche à 90 % de matières sèches et possède les caractéristiques suivantes :

- . Rapport molaire : anhydride maléique/di-isobutylène .... 1
- 10 . Viscosité intrinsèque en solution aqueuse à 0,1 N de NaCl d'après la loi de Staudinger ..... 0,16 dl/g

#### EXEMPLE 1

A l'aide d'un broyeur à jet d'air, on broie à sec une Simazine technique (97 % de pureté) jusqu'à l'obtention d'une poudre dont les particules ont un diamètre moyen de 5 à 7  $\mu$ m, le taux de particules de diamètre supérieur à 40  $\mu$ m étant inférieur à 0,2 %. On introduit ensuite 200 g de cette poudre dans le bol d'un mélangeur-granulateur du type ROWENTA MULTIXER et 15 g de liant SOPROPON T 36. On mélange à sec pendant deux minutes, puis ajoute rapidement 51 g d'eau et maintient sous agitation en décolmatant, si nécessaire, les parois du bol. Après 6 minutes et demie d'agitation, la granulation est terminée et on sèche les granules humides dans un sécheur à air à 80°C pendant 30 minutes.

Les granules herbicides ainsi obtenus ont une teneur en matière active de 90 % et un extrait sec à 105°C de 98,5 %. D'autres caractéristiques sont indiquées dans le tableau suivant dans lequel sont mentionnés aussi, à titre comparatif, les résultats obtenus lorsqu'on remplace le liant selon l'invention par la même quantité d'autres liants du commerce, à savoir :



- un poly condensat de méthylvinyléther et d'anhydride maléique avec un degré de polymérisation d'environ 1600 (Gantrez AN 119 de la société G.A.F.)
- un polyacrylate de sodium (Dispersant HB de la société SOPROSOIE)
- 5 - une polyvinylpyrrolidone (PVP K 30 de la société G.A.F.)
- un sel de sodium d'acide polycarboxylique (Tamol SC 9433 de la société B.A.S.F.)
- un polyméthacrylate (Acrylron A06 de la société PROTEX)
- 10 - une association d'acides carboxyliques de formule générale  $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$  comprenant au plus 33 % d'acide adipique ( $n = 4$ ), au plus 45 % d'acide glutarique ( $n = 3$ ) et au plus 31 % d'acide succinique ( $n = 2$ ), commercialisée par B.A.S.F. sous le nom Sokolan DCS.
- un polycondensat de méthylvinyléther et d'anhydride maléique sous forme de sel disodique avec un degré de polymérisation de 300 à 330 (Sokolan CP2 de la société B.A.S.F.).
- 15

20	Liant	quantité d'eau de granulation	Durée de granulation (en minutes)	Granulométrie (0,315-1,6 mm)	Consistance	Densité Apparente	Vitesse de délitage (après 1 min.)
	Sopropon T 36	51 g	6,5	91,7 %	dure	0,51	3 %
	Gantrez AN 119	99 g	10	68,2 %	dure	0,36	25 %
	Dispersant HB	87 g	11,25	82,7 %	friable	0,46	93 %
25	PVP K30	50 g	4	83,5 %	dure	0,45	80 %
	Tamol SC 9433	51 g	3,25	83,2 %	friable	0,56	4 %
	Acrylron A06	73 g	9,5	37,9 %	friable	0,51	91 %
	Sokolan DCS	57 g	9	49,2 %	dure	0,52	99 %
	Sokolan CP2	80 g	10,5	71,5 %	friable	0,48	95 %

Seul 1 liant selon l'invention permet d'obtenir, avec un minimum d'eau, des granules dense, dure et facilement délitables dans l'eau.

#### EXEMPLE 2

5 On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g d'Atrazine technique (97 % de pureté), 15,5 g de Sopropen T36 et 48 g d'eau. La granulation prend place en 8 minutes. Après séchage en étuve à 100°C pendant 4 heures, on obtient des granules herbicides, de consistance dure, présentant les caractéristiques suivantes :

- 10
- Teneur en matière active ..... 90 %
  - Extrait sec à 105°C ..... 98,1 %
  - Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 94,7 %
  - Densité apparente ..... 0,49
  - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 0,9 %

#### EXEMPLE 3

15 On opère comme à l'exemple 1 avec l'herbicide constitué par le diamino-2,4 chloro-6 méthylthio-5 pyrimidine. Pour 185 g de poudre broyée, on utilise 30 g de liant Sopropen T36 et on granule en 9 minutes avec 70 g d'eau. Après séchage à 50°C pendant 40 minutes en sécheur à air, on obtient des granules de consistance dure, présentant les caractéristiques suivantes :

- 20
- Teneur en matière active ..... 86 %
  - Extrait sec à 105°C ..... 97,8 %
  - Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 84,2 %
  - 25 - Densité apparente ..... 0,59
  - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 1,8 %

#### EXEMPLE 4

30 On opère comme à l'exemple 1 avec le même herbicide qu'à l'exemple 3. Pour 200 g de poudre broyée, on utilise 15 g de Sopropen T36 et 3,25 g d'un alkyl-naphtalènesulfonate de sodium (dispersant 800827 de la société PCUK) que l'on introduit en même temps que le liant. On humidifie avec 63 g d'eau. La granulation prend place en 5 minutes. On sèche à 50°C pendant 40 minutes dans un sécheur à air.

Les granulés ainsi obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 91,6 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97,7 %
- 5 - Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 90,6 %
- Densité apparente ..... 0,54
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 7 %

#### EXEMPLE 5

- On broie comme à l'exemple 1 un mélange de 54 parties de Terbutryne, 80,6 parties de Néburon et 9,4 parties de silice précipitée. On place ensuite 144 g de la poudre ainsi obtenue, 26 g d'Argirec (argile kaolinique commercialisée par la société BLANCS MINÉRAUX DE PARIS) et 45 g de Sopropo T36 dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER et granule en 12 minutes avec 75 g d'eau. On sèche les granulés ainsi formés dans un sécheur à air à 30°C pendant 55 minutes.

Les granulés obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matières actives (Terbutryne + Néburon) ..... 62,5 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98 %
- 20 - Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 69 %
- Densité apparente ..... 0,60
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 11,9 %

#### EXEMPLE 6

- On broie comme dans l'exemple 5 un mélange de 54 parties de Terbutryne, 80,6 parties de Néburon et 9,4 parties de silice précipitée. On introduit 144 g de la poudre fine ainsi obtenue, 56 g d'Argirec (argile kaolinique commercialisée par la société BLANCS MINÉRAUX DE PARIS) et 10,7 g de liant Sopropo T36 dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER. Après mélangeage à sec pendant 2 minutes, on humidifie

en ajoutant une solution de 4,3 g d'un alcool gras éthoxylé (Sunaptol OP commercialisé par la société PCUK) dans 46 g d'eau et maintient sous agitation pendant 4 minutes. Après séchage à 30°C pendant 55 minutes dans un sécheur à air, les granules obtenus, de consistance dure, 5  
présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matières actives (Terbutryne + Néburon) ..... 62,7 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 88 %
- Densité apparente ..... 0,63
- 10 - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 8 %

#### EXEMPLE 7

A l'aide d'un broyeur à jet d'air, on broie à sec un mélange de 97 parties de Néburon technique et 3 parties d'Aerosil R 972 (silice pyrogénée de la société DEGUSSA) jusqu'à l'obtention d'une poudre fine 15  
(diamètre moyen : 5-7 µm). On introduit 200 g de cette poudre et 8,6 g de liant Sopropol T36 dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER. Après mélangeage à sec pendant deux minutes, on humidifie en ajoutant une solution/dispersion de 8,6 g d'EPKALIX PLURONIC P 105 (un condensat d'oxyde d'éthylène sur propylèneglycol commercialisé par la société PCUK ; pourcentage d'oxyde d'éthylène : 50-55 %) dans 43 g 20  
d'eau et maintient sous agitation pendant 6 minutes en décolmatant, si nécessaire, les parois du bol. Les granules humides formés sont ensuite séchés à 30°C pendant 55 minutes dans un sécheur à air.

On obtient ainsi des granules, de consistance dure, présentant les caractéristiques suivantes : 25

- Teneur en matière active ..... 89,3 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 94 %
- Densité apparente ..... 0,51
- 30 - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 8 %

**EXEMPLE 8**

On opère comme à l'exemple 1 avec un mélange 50/50 de Simazine et d'Aminotriazole. Pour 200 g de poudre, on utilise 12 g de liant Sopropo T36, 3 g de dispersant TAMOL NNO (un alkylnaphtalène-sulfonate alcalin de la société B.A.S.F.) et 23 g d'eau. Après 10 minutes et demie d'agitation, on sèche à 35°C pendant 50 minutes dans un sécheur à air.

Les granules ainsi obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- 10 - Teneur en matières actives (Simazine + Aminotriazole) ..... 91,6 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,4 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 94,8 %
- Densité apparente ..... 0,60
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 11 %

**EXEMPLE 9**

On injecte 24,2 parties de Pentadiméthalin fondu sur 9,45 parties de Cécasil GA (silicate de calcium commercialisé par la société CECA), puis on ajoute 105,85 parties de Néburon, 10,5 parties de silice précipitée et 7,5 parties d'une préparation composée de Remcopal 273 absorbé sur silice précipitée dans la proportion 1/1. Le Remcopal 273 est un polyéthoxyéther d'alcools gras, liquide, commercialisé par la société GERLAND. L'ensemble de ce mélange est alors broyé au broyeur à marteaux, puis au broyeur à jet d'air.

Dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER on introduit 157,5 g du mélange broyé, 45 g d'Argirec, 10 g de Sopropo T36 et 2,2 g d'Arkopon T (tensio-actif commercialisé par la société HOECHST et contenant environ 64 % du sel sodique de méthyltauride d'oléyle). Après mélangeage à sec pendant 2 minutes, on humidifie avec 54 g d'eau et maintient sous agitation pendant 4 minutes. Après séchage à 30°C pendant 55 minutes en sécheur à air, les granules obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matières actives (Pentadiméthalin + Néburon)..... 60,7 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 82,7 %
- Densité apparente ..... 0,62
- 5 - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 14 %

**EXEMPLE 10**

10 A l'aide d'un broyeur à marteaux on concasse un mélange composé de 91 parties de soufre brut et 1 partie de silice précipitée de façon à obtenir un solide dont la granulométrie est totalement inférieure à 2 mm.

On opère ensuite comme à l'exemple 1 en utilisant, pour 200 g de poudre, 15,2 g de Sopropion T36, 2,2 g de Tamol NNO et 35 g d'eau. Après 4 minutes d'agitation, on sèche en étuve à 35°C pendant 24 heures.

15 Les granulés fongicides ainsi obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 91 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 92 %
- 20 - Densité apparente ..... 0,74
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 3,5 %

**EXEMPLE 11**

25 On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g de Carbendazine technique (95 % de pureté), 8 g d'Argirec, 15 g de Sopropion T36 et 34 g d'eau. La granulation prend place en 10 minutes. Après séchage en étuve à 50°C pendant 7 heures, les granulés fongicides ainsi obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 85 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,2 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 92,7 %
- Densité apparente ..... 0,51
- 5 - Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 0,2 %

**EXEMPLE 12**

On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g de Felpel technique (91,5 % de pureté), 10,75 g de Soprapon T36 et 47,3 g d'une solution/dispersion aqueuse à 9 % du tensio-actif Beycepon AS (acide dodécylbenzènesulfonique commercialisé par la société GERLAND). La granulation prend place en 5 minutes. Après séchage à 50°C pendant 50 minutes en sécheur à air, les granules fongicides obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 85 %
- 15 - Extrait sec à 105°C ..... 98,3 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 72 %
- Densité apparente ..... 0,76
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 8,2 %

**EXEMPLE 13**

20 Dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER, on introduit 200 g d'oxychlorure de cuivre (teneur minimale en cuivre : 57 %), 8 g d'Argirec, 15,9 g de Soprapon T36 et 3,2 g de Tanol NNO. Après mélangeage à sec pendant 2 minutes, on humidifie avec 46 g d'eau, maintient sous agitation pendant 2 minutes et demie, puis sèche les granules formés à 50°C pendant 45 minutes en sécheur à air.

25 Les granules fongicides ainsi obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière activ ..... 88 %
  - Extrait sec à 105°C ..... 97,9 %
  - Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 89 %
  - Densité apparente ..... 1,16
- 5 - Vitesses de délitage (refus après une minute) ..... 7,3 %

L'oxychlorure de cuivre se présentant sous une forme suffisamment fine, il n'est pas nécessaire de le broyer avant l'opération de granulation.

#### EXEMPLE 14

- 10 On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g d'oxyquinoléate de cuivre technique (98 % de pureté), 15 g de Sopropen T36 et 45 g d'eau. La granulation prend place en 9 minutes et demie. Après séchage à 50°C pendant 50 minutes en sécheur à air, les granules fongicides obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- 15 - Teneur en matière active ..... 91 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97,8 %
  - Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 78,1 %
  - Densité apparente ..... 0,67
  - Vitesses de délitage (refus après une minute) ..... 2,5 %

#### EXEMPLE 15

20 On opère comme à l'exemple 1 à partir de 200 g de Captane technique (92 % de pureté), 6 g d'Argirec, 15,5 g de Sopropen T36 et 46 g d'eau. La granulation prend place en environ 8 minutes. On sèche en étuve à 35°C pendant 22 heures.

- 25 Les granules obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 83 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97,1 %



- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 92,2 %
- Densité apparente ..... 0,62
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 6,8 %

**EXEMPLE 16**

5            On opère comme à l'exemple 1 à partir d'un mélange constitué de 90,5 parties de Lindane à 99,5 % minimum de Gamma HCH et de 2,5 parties d'Argirec. Pour 200 g de ce mélange, on utilise 15 g de Sopropen T36 et 35 g d'eau. La granulation prend place en environ 5 minutes. Après séchage en étuve à 35°C pendant 24 heures, les granulés

10 insecticides obtenus, de consistance dure, présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 90 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97,5 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 94,1 %
- 15 - Densité apparente ..... 0,83
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 6,8 %

**EXEMPLE 17**

A l'aide d'un broyeur à jet d'air, on broie un mélange destiné au traitement des semences de céréales et constitué de 25,2

20 parties de Lindane, 25,2 parties d'anthraquinone, 15,2 parties d'oxyquinoléate de cuivre, 15 parties d'oxyde de fer MC 070 (teneur minimale en oxyde de fer III : 80 %, commercialisé par CDF Chimie) et 2 parties du colorant Orange Sulfacide JR poudre. On introduit 180 g du mélange broyé, 20 g d'Argirec, 15,2 g de Sopropen T36 et 2,2 g de

25 Tamol NNO dans le bol d'un mélangeur-granulateur ROWENTA MULTIXER. Après mélangeage à sec pendant 2 minutes, on humidifie avec 35 g d'eau et maintient sous agitation pendant 4 minutes, puis on sèche les granulés ainsi obtenus en étuve à 35°C pendant 18 heures.

On obtient finalement des granulés, de consistance dure,

30 présentant les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matières actives (Lindane, Anthraquinone, Oxynate de cuivre) ..... 65 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97 %
- Granulométrie (entre 0,315 et 1,6mm) ..... 90,3 %
- 5 - Densité apparente ..... 0,82
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 12,1 %

**EXEMPLE 18**

On opère comme à l'exemple 17 à partir d'un mélange constitué de 13 parties de Lindane, 13 parties d'anthraquinone, 7,7 parties d'oxyquinoléate de cuivre, 26,3 parties d'Endosulfan, 10 parties d'oxyde de fer, 1 partie du colorant Orange Sulfacide JR poudre et 22 parties d'Omyalite 90 (carbonate de calcium commercialisé par la société OMYA). Toutefois, avant de le broyer au jet d'air, le mélange est préalablement concassé dans un broyeur à marteaux. Pour la granulation de 200 g du mélange précédent finement broyé, on opère comme dans les exemples précédents avec 12 g de liant Sopropol T36 en humidifiant avec une solution de 3 g de Sunaptol OP dans 38 g d'eau. La granulation prend place en environ 5 minutes ; on sèche les granules humides à 30°C pendant 55 minutes dans un sécheur à air.

On obtient ainsi des granules, de consistance dure, présentant les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matières actives (Lindane, Endosulfan, Anthraquinone, oxynate de cuivre) ..... 60 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97 %
- 25 - Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 85,6 %
- Densité apparente ..... 0,86
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 19 %

Ces granules dans lesquels sont présents deux insecticides, un fongicide et un agent répulsif vis-à-vis des corbeaux, peuvent être utilisées pour le traitement des semences de céréales à la dose de 400 g par quintal de semences.

**EXEMPLE 19**

On broie un mélange de 90,7 parties d'Atrazine à 97 % de pureté et 7,3 parties de Sopropon T36 dans un broyeur à marteaux du type FORPLEX avec, comme sélecteur, une grille-rape de 0,3 mm d'ouverture. On introduit 12 kg de la poudre ainsi obtenue dans un mélangeur du type LÜDIGE FM 50 muni d'un émetteur à couteaux et d'une tubulure d'injection de liquide avec une buse de 1,6 mm. On met en marche les socs de mélange et l'émetteur, mélange à sec pendant une minute, puis injecte en 2 minutes 2,58 kg de liquide de granulation constitué de 15 parties d'eau et 1 partie de Solutène DZ (glycol modifié à propriétés dispersantes, commercialisé par la société PCUK).

La granulation est obtenue en 5 minutes ; la température du mélange, initialement de 16°C, s'élève à 26°C en fin de granulation. Après séchage en étuve à 105°C pendant 2 heures, les granules obtenus ont une consistance dure et présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 88,5 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,5 %
- Granulométrie (entre 0,8 et 1,6 mm) ..... 67 %
- Densité apparente ..... 0,56
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 9,1 %

**EXEMPLE 20**

On broie comme à l'exemple 19 un mélange de 88 parties d'Atrazine, 7,7 parties de Sopropon T36 et 4,3 parties d'Argirec.

L'humidification et la granulation sont effectuées dans un mélangeur du type Turbosphère à double enveloppe de la société MORITZ, ayant une capacité utile de 10 litres et muni d'un émetteur et d'une turbine supplémentaire de mélange. On y charge 2,5 kg de poudre broyée et, après avoir réglé la vitesse d'agitation à 480 tours/min, on introduit en 15 secondes 525 g d'un liquide constitué de 2,5 parties de Solutène DZ et 35 parties d'eau. La granulation est obtenue en trois minutes et demie. On réduit la vitesse d'agitation à 80 tours/min et sèche sous vide pendant 30 minutes, la température de l'huile dans la double enveloppe étant de 105°C.

On obtient ainsi des granulés, de consistance dur, présentant les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 84 %
- Extrait sec à 105°C ..... 97 %
- 5 - Granulométrie (entre 0,315 et 1,6 mm) ..... 81 %
- Densité apparente ..... 0,58
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 1,8 %

#### EXEMPLE 21

- On broie un mélange de 93 parties de Simazine à 97 % de pureté et 7 parties de liant Sopropen T36 dans un broyeur à marteaux type Forplex avec, comme sélecteur, une grille-rape de 0,3 mm d'ouverture. On introduit 12 kg de la poudre ainsi obtenue dans un mélangeur type Lödige FM50 muni d'un émoteur à couteaux et d'une tubulure d'injection de liquide avec une buse de 1,6 mm. On met en marche les socs de mélange et l'émoteur, mélange à sec pendant une minute, puis injecte en 2 minutes 2,220 kg d'eau et mélange pendant 5 minutes. En fin de mélange, la poudre humide obtenue est extrudée dans un appareil Alexanderwerk type GA 65 (vitesse : repère 1, matrice de diamètre d'orifice 1,5 mm, avec couteau racleur). Les bâtonnets obtenus sont
- 20 séchés à 80°C pendant 40 minutes dans un sécheur à air ; de consistance dure ils présentent les caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active ..... 90 %
- Extrait sec à 105°C ..... 98,9 %
- Diamètre des bâtonnets ..... 1,5 mm
- 25 - Longueur des bâtonnets ..... 1 à 6 mm
- Densité apparente ..... 0,48
- Vitesse de délitage (refus après une minute) ..... 7,8 %

# REVENDICATIONS

1. Granulés de substances solides à activité phytopharmaceutique, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 60 à 95 % en poids de matière active et de 3 à 25 % en poids d'un copolymère d'anhydride maléique et de di-isobutylène sous forme de sel alcalin ou d'ammonium.  
5
2. Granulés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent en outre jusqu'à 7 % en poids d'un dispersant, de préférence entre 2 et 4 %.
3. Granulés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent jusqu'à 25 % en poids de produits auxiliaires et/ou jusqu'à 25 % en poids de charges inertes.  
10
4. Granulés selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisés en ce que le rapport molaire : anhydride maléique/di-isobutylène du copolymère est voisin de 1.
- 15 5. Procédé de granulation de substances solides à activité phytopharmaceutique, caractérisé en ce qu'on utilise comme liant un copolymère d'anhydride maléique et de di-isobutylène sous forme de sel alcalin ou d'ammonium.

09/529480

GRANULES OF SOLID SUBSTANCES THAT EXHIBIT PHYTOPHARMACEUTICAL ACTIVITY  
AND THE PROCESS FOR THEIR PREPARATION

[Granulés de substances solides à activité phytopharmaceutique  
et leur procédé de préparation]

Henri Antoine Jean Frima et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. October 2001

PUBLICATION COUNTRY	(19) : FR
DOCUMENT NUMBER	(11) : 2545325
DOCUMENT KIND	(12) : A1 (13) : PUBLISHED APPLICATION
PUBLICATION DATE	(43) : 19841109
PUBLICATION DATE	(45) :
APPLICATION NUMBER	(21) : 8307572
APPLICATION DATE	(22) : 19830506
ADDITION TO	(61) :
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51) : A01N 25/12
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52) :
PRIORITY COUNTRY	(33) :
PRIORITY NUMBER	(31) :
PRIORITY DATE	(32) :
INVENTOR	(72) : FRIMA, HENRI ANTOINE JEAN; MARCAIS, JEAN-LUC MARIE ANDRÉ
APPLICANT	(71) : SEDAGRI
TITLE	(54) : GRANULES OF SOLID SUBSTANCES THAT EXHIBIT PHYTOPHARMACEUTICAL ACTIVITY AND THE PROCESS FOR THEIR PREPARATION
FOREIGN TITLE	[54A] : GRANULÉS DE SUBSTANCES SOLIDES À ACTIVITÉ PHYTOPHARPACEUTIQUE ET LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

The present invention concerns the preparation of granules that break up quickly and completely in water from finely divided solid substances that do not spontaneously disperse in water, in particular from substances that exhibit phytopharmaceutical activity.

In order to reduce the disadvantages of current types that are in the form of powder that may be moistened or aqueous dispersions (use of inert mineral loads of water and antigel; storage instability; pollution by the formation of dust or by flow; losses from the packaging; etc.), solid substances with phytopharmaceutical activity have already been proposed that are in the form of granules that may be prepared in accordance with different processes, among which it is possible to more specifically cite:

- spray, which consists of preparing an aqueous dispersion consisting of the solid substance, a binder, and various additives, then drying this liquid that may be pumped and dispersed in drops in a sprayer;

- conglomeration, which consists of incorporating the solid substance with mineral loads with various additives and often a binder, then humidifying this composition and extruding or mixing it in order to obtain granules.

The spraying process generally leads to small drops with an average diameter of less than 500  $\mu\text{m}$ , with a large part being under 200  $\mu\text{m}$ . Although their active matter content is relatively high, the apparent density of the granules obtained remains weak and the drying cost is

---

\*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.



high, since it is necessary to eliminate 25 to 40 parts of water per 75 to 60 parts of dried material; on the other hand, the small size does not allow for complete elimination of dust.

The consistency, the apparent density, the size, and the redispersion in water of the granules obtained by conglomeration are variable and depend on the mineral load content, the amount of liquid /2 used for moistening, and the extrusion or mixing conditions.

In the Japanese patent published on January 18, 1973 (no. 1501/73), a process is described for the preparation of solid substance granules with phytopharmaceutical activity that consists of incorporating a mixture of active material and a mineral load with a hydrosoluble or hydrodispersable polymer that at base is an unsaturated carboxylic acid such as maleic acid or a copolymer of such an acid with a comonomer such as vinyl acetate or styrene, moistening with 5 to 30% water in comparison with the weight of the dry mixture, and granulating in a drum granulator or by extrusion. A major disadvantage of this process resides in the fact that it uses a large quantity of mineral loads (60 to 98% in comparison with the weight of the granules where the active material content does not exceed 30%), which increases the usage doses and considerably strains the recovery cost and the transportation expenses of phytopharmaceutical specialty substances.

For economic and practical reasons, granules are sought where the active material content is as high as possible, but which nevertheless dissolves easily in water and gives a homogenous and stable suspension of the particles, where the dimensions are those of the divided solid before granulation. This objective is not easy to attain since the

mineral loads, which contrary to the active material to be granulated exhibit good ability to disperse spontaneously in water and play the role of a diluent for other solid material by limiting their inter-particular physical cohesion, facilitate dispersion in water by their presence of the solid material that may not be dispersed spontaneously in water.

The requestor has now found that, whatever active material is to be granulated, it is possible to achieve this result if a maleic anhydride and di-isobutylene copolymer is used as a binder in the form of an alkaline or ammonium salt. It has in fact been noted that such a polymer assures the mechanical cohesion of the dry granule without hampering its redispersion when moistened. Furthermore, the dispersing properties of this copolymer are sometimes sufficient so that it is not necessary to use a dispersing agent that is specific to the active material to be granulated. /3

The invention therefore has, as its subject, granules of solid substances that have phytopharmaceutical activity, characterized such that they contain from 60 to 95% by weight of active material and from 3 to 25% by weight of a maleic anhydride and di-isobutylene copolymer in the form of alkaline or ammonium salt.

The expression "active material" means here any substance exhibiting phytopharmaceutical activity, whether it be an insecticide, acaricide, fungicide, herbicide, repellant, or other substance. The granules in accordance with the invention may contain a single active material or a mixture of substances where the activity may be complementary or of different types.

As indicated in the preceding, the copolymer in accordance with the invention possesses dispersing properties. However, in the case of active materials that are particularly difficult to disperse, or where for economic reasons it is desirable to avoid the use of a higher proportion of the copolymer in accordance with the invention, it is recommended that an appropriate dispersing agent also be used. This dispersing agent, which may be ionic or nonionic, is preferably chosen (in accordance with the active material to be granulated) from among those that are used currently in industry in order to prepare powders that may be moistened from the same active material. The amount of specific dispersing agent compared to the weight of the granules may be up to 7% but preferably is between 2 and 4%.

In addition to the active material, the maleic anhydride/diisobutylene copolymer, and possibly the dispersing agent, the granules in accordance with the invention may also contain auxiliary products and/or inert loads that are favorable to the application.

As examples of auxiliary products where the proportion in the granules may attain 25% by weight, it is possible to most especially cite: /4

- coloring agents that are either soluble or insoluble in water that are meant to color the granules or the treated substrate;
- antifoaming agents meant to avoid the very abundant formation of foam in the preparation tanks for the treatment pulp;
- protective agents that allow for stabilizing the active material from oxidation, pH variations, and UV radiation;
- support solids such as precipitated silicon dioxides and calcium silicates, which allow for the liquid or cereal active material to

- set in order to allow the dry crushing of a stable powder;
- known products in order to modify the adhesion properties of the treatment pulp on the vegetable matter or to facilitate the phytopharmaceutical activity.

Although the objective of the present invention may be to obtain granules that have a very high active material content, the granules in accordance with the invention may nevertheless contain up to 25% inert loads if desired. These loads, which most often are mineral in nature and do not interfere with the activity of the other constituents, are typically incorporated in order to adjust the active material content so that it will be compatible with a simple division of a dose to be used for treating agricultural surfaces, for example. The inert loads that are commonly used to this end are carbonates, sulfates, silicates, and clays.

The granules in accordance with the invention may be prepared in known fashion in the following stages: crushing, humidifying, actual granulation, drying, and possibly calibration.

The solid substance to be granulated, which may be the single active material or a mixture with other solid constituents of the granules, is first dry crushed with, for example, a jet air crusher until fine particles are obtained that have the required dimensions for the application, which in the majority of cases corresponds to an average diameter of the order of 5 to 7  $\mu\text{m}$  and to a percentage of less than 0.2% of particles with a diameter greater than 40  $\mu\text{m}$ . For raw substances that are in the form of more or less fatter compact blocks, this fine crush may favorably be preceded by grinding and/or mechanical crushing in

order to obtain intermediary particles with an average dimension of less than 200  $\mu\text{m}$ . In certain cases, the material to be granulated may be sufficiently fine to not necessitate any crushing.

Unless it has already been incorporated into the active material before crushing, the copolymer in accordance with the invention is mixed with the fine granulated powder, and the mixture is moistened by adding water that possibly has a dispersing agent added to it. Per 85 to 75 parts of granulated solid, a liquid amount of 15 to 25 parts by weight allows for one to obtain granules where at least 95% have a dimension of between 0.2 and 2 mm. The average size of the granules varies in the same way that the amount of moistening liquid does.

The actual granulation of the moist mixture may be carried out by following any from among the known granulation techniques and devices (cf., for example, the work of P.J. SHERRINGTON and R. OLIVER entitled "Granulation," ed. HEYDEN 1981), with the exception of spray due to the large amount of water to be eliminated.

The moist granules thus obtained are then dried by any known method; however, care must be taken to ensure that the temperature of the granules during the course of drying remains below the temperature of fusion or re-softening of the granules' constituents in order to avoid an irreversible conglomeration of the elementary particles or inactivation by rendering plastic the surface-active agents that may be present in the granules.

The dry granules may possibly be calibrated by filtering, the /6 parts outside of the sizing slot capable of being recycled in subsequent operations.

The granules in accordance with the invention have good dry mechanical resistance to total dust output. Their pouring ability as well as their apparent density, which is high and stable, allows for reproducible measured dosage. By simply mixing with water, the particles exhibit a homogenous and stable suspension, with the dimensions being those of the divided solid prior to granulation.

In order to evaluate the properties of the granules in accordance with the invention, the following tests were used:

- Size analysis distribution: Dry granules are placed on 7 AFNOR x 11-501 stacked sieves that have mesh openings of 0.200; 0.315; 0.500; 0.800; 1; 1.6; and 2 mm by lightly placing the granules on the largest sieve. After sieving, each fraction is weighed in order to obtain the size analysis distribution. The fractions that are between 0.315 and 1.6 mm are then gathered and mixed in order to submit them to the following qualitative tests.
- Apparent density: This characteristic is determined by weighing 100 ml of granules in a graduated measure that is filled without compressing.
- Consistency: This characteristic is assessed simply and quickly by placing several granules in the hollow of one's hand and trying to crush them with a fingernail. The granules are called "crumbly" if they become powder. They are called "hard" in the contrary case.
- Cleaving speed: 5 g of granules are introduced into a test tube with a rubber stopper that contains 100 ml of water. Moistening is allowed to occur for 1 minute; the test tube is then turned over 30 times, and its contents are poured onto an AFNOR x 11-501 sieve

with a 40  $\mu\text{m}$  mesh opening. After simple straining (without washing) and drying in a sterilizer, the residue is weighed and the percentage by weight of the remaining granules on the sieve (remainder) is calculated. The results are considered interesting /7 if this remainder is less than 20%.

The following examples, in which the parts and percentages indicated are expressed in terms of weight, illustrate but do not limit the invention. The maleic anhydride and di-isobutylene copolymer (sodium salt) used is the commercial product SOPROPON T 36 sold by Soprosols, which is in the form of a white powder of 90% dried matter and having the following characteristics:

- Molar ratio: maleic/dibutylene anhydride .... 1
- Intrinsic viscosity in an aqueous solution at 0.1 N of NaCl in accordance with Staudinger's law ..... 0.16 dl/g

#### EXAMPLE 1

With the help of a jet air crusher, Simazine (97% purity) is crushed to the point where a powder is obtained with particles having an average diameter of 5 to 7  $\mu\text{m}$ , the sizes of particles with a diameter greater than 40  $\mu\text{m}$  being less than 0.2%. 200 g of this powder are then introduced into the bowl of a ROWENTA MULTIXER mixer-granulator and 15 g of SOPROPON T 36 binder. Dry mixing proceeds for 2 minutes, and then 51 g of water are added quickly, and agitation is maintained, if necessary, by backblowing the walls of the bowl. After agitating for 6½ minutes, the granulation is stopped and the moist granules are dried in an air dryer at 80°C for 30 minutes.

The herbicidal granules thus obtained have an active material

content of 90% and a dry extract at 105°C of 98.5%. Other characteristics are indicated in the following table, in which is also mentioned, as a comparative example, the results obtained when the binder in accordance with the invention is replaced by the same quantity of other commercial binders, namely:

- a methyl vinyl ether and maleic anhydride polycondensate with a polymerization degree of around 1600 (Gantrez AN 119 from GAF) /8
- a sodium polyacrylate (HB dispersant from SOPROSOIE)
- a polyvinylpyrrolidone (PVP K 30 from GAF)
- a sodium salt of polycarboxylic acid (Tamol SC 9433 from BASF)
- a polymethacrylate (Acrylron AD6 from PROTEX)
- an association of carboxylic acids of the general formula  $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$  consisting of at most 33% adipic acid ( $n=4$ ), at most 45% glutaric acid ( $n=3$ ), and at most 31% succinic acid ( $n=2$ ) offered commercially by BASF under the name Sokolan DCS.
- a methyl vinyl ether and maleic anhydride polycondensate in the form of a disodic salt with a polymerization degree of 300 to 330 (Sokolan CP2 from BASF).



Binder	Amount of granulation water	Granulation time (in minutes)	Size analysis (0.315-1.6 mm)	Consistency	Apparent Density	Cleaving speed (remainder after 1 minute)
Sopropon T 36	51 g	6.5	91.7%	hard	0.51	3%
Gantrez AN 119	99 g	10	68.2%	hard	0.36	25%
HB dispersant	87 g	11.25	82.7%	crumbly	0.46	93%
PVP K30	50 g	4	83.5%	hard	0.45	80%
Tamol SC 9433	51 g	3.25	83.2%	crumbly	0.56	4%
Acrylron AD6	73 g	9.5	37.9%	crumbly	0.51	91%
Sokolan DCS	57 g	9	49.2%	hard	0.52	99%
Sokolan CP2	80 g	10.5	71.5%	crumbly	0.48	95%

Only the binder that is in accordance with the invention results, with a minimum amount of water, in dense granules that are hard and easily broken down in water.

#### EXAMPLE 2

The procedure is as in Example 1 from 200 g of technical Atrazine (97% purity), 15.5 g of Sopropon T 36, and 48 g of water. Granulation occurs in 8 minutes. After drying in a sterilizer at 100°C for 4 hours, herbicidal granules with a hard consistency are obtained that have the following characteristics:

- Content of active material . . . . . 90 %
- Dry extract at 105°C . . . . . 98.1%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 94.7%
- Apparent density . . . . . 0.49
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 0.9%

#### EXAMPLE 3

The procedure is as in Example 1 with an herbicide consisting of diamino-2,4 chloro-6 methylthio-5 pyrimidine. For 185 g of crushed

powder, 30 g of Sopropon T 36 binder are used, and this is granulated over 9 minutes with 70 g of water. After drying at 50°C for 40 minutes in an air dryer, granules are obtained that have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material . . . . .	86 %
- Dry extract at 105°C . . . . .	97.8%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . .	84.2%
- Apparent density . . . . .	0.59
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . .	1.8%

#### EXAMPLE 4

The procedure is as in Example 1 with the same herbicide from Example 3. For 200 g of crushed powder, 15 g of Sopropon T 36 and 3.25 g of a sodium alkylnaphtalene sulfonate (800827 dispersant from PCUK) are used, which are introduced at the same time as the binder. This is humidified with 63 g of water. Granulation takes place in 5 minutes. This is dried at 50°C in an air dryer for 40 minutes.

The granules thus obtained have a hard consistency and the following characteristics: /10

- Content of active material . . . . .	91.6%
- Dry extract at 105°C . . . . .	97.7%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . .	90.6%
- Apparent density . . . . .	0.54
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . .	7 %

#### EXAMPLE 5

As in Example 1, a mixture of 54 parts of Terbutryne, 80.6 parts of Néburon, and 9.4 parts of silicon dioxide precipitate is crushed. Then

144 g of the powder thus obtained, 26 g of Argirec (kaolinic clay sold by BLANCS MINERAUX DE PARIS), and 45 g of Sopropo T 36 are placed in the bowl of a ROWENTA MULTIXER mixer-granulator and granulated for 12 minutes with 75 g of water. The granules thus formed are dried in an air dryer for 55 minutes at 30°C.

The granules obtained have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material (Terbutryne + Néburon) . . . . . 62.5%
- Dry extract at 105°C . . . . . 98 %
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 69 %
- Apparent density . . . . . 0.60
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 11.9%

EXAMPLE 6

As in Example 5, a mixture of 54 parts of Terbutryne, 80.6 parts of Néburon, and 9.4 parts of silicon dioxide precipitate is crushed. 144 g of the fine powder thus obtained, 56 g of Argirec (kaolinic clay sold by BLANCS MINERAUX DE PARIS), and 10.7 g of Sopropo T 36 binder are placed in the bowl of a ROWENTA MULTIXER mixer-granulator. After dry mixing for 2 minutes, a solution of 4.3 g of a fatty ethoxylated alcohol (Sunap- /11 tol OP sold by PCUK) is added in 46 g of water in order to moisten and is agitated for 4 minutes. After drying at 30°C for 55 minutes in an air dryer, the granules obtained, which have a hard consistency, exhibit the following characteristics:

- Content of active material (Terbutryne + Néburon) . . . . . 62.7%
- Dry extract at 105°C . . . . . 98.5%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 88 %

- Apparent density . . . . . 0.63
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 8 %

#### EXAMPLE 7

With the help of a jet air crusher, a mixture of 97 parts of Néburon and 3 parts of Aerosil R 972 (pyrogenic silicon dioxide from DEGUSSA) is dry crushed until a fine powder is obtained (average diameter: 5-7  $\mu\text{m}$ ). 200 g of this powder and 8.6 g of Sopropon T 36 binder are introduced into the bowl of a ROWENTA MULTIXER mixer-granulator. After dry mixing for 2 minutes, a solution/dispersion of 8.6 g of EMKALIX PLURONIC P 105 (an ethylene oxide condensate on propylene glycol sold by PCUK; percentage of ethylene oxide: 50-55%) is added in 43 g of water in order to moisten it, and this is agitated for 6 minutes by backblowing the walls of the bowl, if necessary. The moist granules that are formed are then dried at 30°C for 55 minutes in an air dryer.

Granules are thus obtained that have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material . . . . . 89.3%
- Dry extract at 105°C . . . . . 98.5%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 94 %
- Apparent density . . . . . 0.51
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 8 %

#### EXAMPLE 8

The procedure is as in Example 1 with a 50/50 mixture of Simazine and Aminotriazole. Per 200 g of powder, 12 g of Sopropon T 36 binder, 3 g of TAMOL NNO dispersant (an alkaline alkylnaphtalene sulfonate from BASF), and 23 g of water are used. After agitating for 10½ minutes, the

/12

result is dried for 50 minutes at 35°C in an air dryer.

The granules thus obtained have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material (Simazine + Aminotriazole) . . . 91.6%
- Dry extract at 105°C . . . . . 98.4%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 94.8%
- Apparent density . . . . . 0.60
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 11 %

#### EXAMPLE 9

24.2 parts of Pentadimethaline melted on 9.45 parts of Cécasil GA (calcium silicate sold by CECA) are injected, and then 105.85 parts of Néburon, 10.5 parts of precipitated silicon dioxide, and 7.5 parts of a preparation composed of Ramcopal 273 absorbed on precipitated silicon dioxide in a 1/1 proportion are added. Ramcopal 273 is a fatty alcohol polyethoxyether in liquid form that is sold by GERLAND. All of this mixture is then crushed in a drill crusher and then in a jet air crusher.

In the bowl of a ROWENTA MULTIXER mixer-granulator, 157.5 g of the crushed mixture, 45 g of Argirec, 10 g of Sopropo T 36, and 2.2 g of Arkopon T (a surface-active agent sold by HOECHST and containing around 64% olelyl methyltauride sodic salt) are introduced. After dry mixing for 2 minutes, the result is moistened with 54 g of water and agitated for 4 minutes. After drying for 55 minutes at 30°C in an air dryer, the granules obtained have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material (Pentadimethaline + Néburon) . 60.7% /13
- Dry extract at 105°C . . . . . 97.5%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 82.7%
- Apparent density . . . . . 0.62
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 14 %

#### EXAMPLE 10

With the help of a drill crusher, a mixture composed of 91 parts of raw sulfur and 1 part of precipitated silicon dioxide is ground in such a way as to obtain a solid where the granular sizes are all less than 2 mm.

Then the operation is as in Example 1 by using 15.2 g of Sopropo T 36, 2.2 g of Tamol NNO, and 35 g of water per 200 g of powder. After agitating for 4 minutes, the result is dried in a sterilizer at 35°C for 24 hours.

The fungicidal granules thus obtained have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material . . . . . 91 %
- Dry extract at 105°C . . . . . 98.5%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 92 %
- Apparent density . . . . . 0.74
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 3.5%

#### EXAMPLE 11

The procedure is as in Example 1 from 200 g of technical Carbendazine (95% purity), 8 g of Argirec, 15 g of Sopropo T 36, and 34 g of water. Granulation takes place in 10 minutes. After drying in a sterilizer at 50°C for 7 hours, the fungicidal granules thus obtained

have a hard consistency and the following characteristics:

-	Content of active material . . . . .	85 %	/14
-	Dry extract at 105°C . . . . .	98.2%	
-	Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . .	92.7%	
-	Apparent density . . . . .	0.51	
-	Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . .	0.2%	

#### EXAMPLE 12

The procedure is as in Example 1 from 200 g of Folpal [legibility uncertain] (91.5% purity), 10.75 g of Sopropo T 36, and 47.3 g of an aqueous solution/dispersion at 9% of the Beycopon AS surface-active agent (dodecylbenzenesulfonic acid sold by GERLAND). Granulation occurs in 5 minutes. After drying at 50°C for 50 minutes in an air dryer, the fungicidal granules thus obtained have a hard consistency and the following characteristics:

-	Content of active material . . . . .	85 %
-	Dry extract at 105°C . . . . .	98.3%
-	Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . .	72 %
-	Apparent density . . . . .	0.76
-	Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . .	8.2%

#### EXAMPLE 13

In the bowl of a ROWENTA MULTIXER mixer-granulator, 200 g of copper oxychloride (minimum copper content: 57%), 8 g of Argirec, 15.9 g of Sopropo T 36, and 3.2 g of Tamol NNO are introduced. After dry mixing for 2 minutes, the result is moistened with 46 g of water and agitated for 2½ minutes, and the granules formed are dried at 50°C for 45 minutes in an air dryer.

The fungicidal granules thus obtained have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material . . . . . 88 % /15
- Dry extract at 105°C . . . . . 97.9%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 89 %
- Apparent density . . . . . 1.16
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 7.3%

Since the copper oxychloride exhibits a sufficiently fine consistency, it is not necessary to crush it before granulation.

#### EXAMPLE 14

The procedure is as in Example 1 from 200 g of technical copper oxyquinoleate (98% purity), 15 g of Sopropo T 36, and 45 g of water. Granulation takes place in 9½ minutes. After drying at 50°C for 50 minutes in an air dryer, the fungicidal granules obtained have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material . . . . . 91 %
- Dry extract at 105°C . . . . . 97.8%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 78.1%
- Apparent density . . . . . 0.67
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 2.5%

#### EXAMPLE 15

The procedure is as in Example 1 from 200 g of technical Captene (92% purity), 6 g of Argirec, 15.5 g of Sopropo T 36, and 46 g of water. Granulation takes place in around 8 minutes. The result is dried in a sterilizer for 22 hours at 35°C.

The granules obtained have the following characteristics:



- Content of active material . . . . . 83 %
- Dry extract at 105°C . . . . . 97.1%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 92.2% /16
- Apparent density . . . . . 0.62
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 6.8%

#### EXAMPLE 16

The procedure is as in Example 1 from a mixture consisting of 90.5 parts of Lindane with a Gamma HCH minimum of 99.5%, and 2.5 parts of Argirec. Per 200 g of this mixture, 15 g of Sopropo T 36 and 35 g of water are used. After drying in a sterilizer for 24 hours at 35°C, the insecticide granules obtained have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material . . . . . 90 %
- Dry extract at 105°C . . . . . 97.5%
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 94.1%
- Apparent density . . . . . 0.83
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 6.8%

#### EXAMPLE 17

With the help of a jet air crusher, a mixture is crushed that is meant for treatment of cereal seeds and consists of 25.2 parts of Lindane, 25.2 parts of anthraquinone, 15.2 parts of copper oxyquinoleate, 15 parts of MC 070 iron oxide (minimal iron III oxide content: 80%, sold by CDF Chimie), and 2 parts of Orange Sulfacide JR powder. 180 g of the crushed mixture, 20 g of Argirec, 15.2 g of Sopropo T 36, and 2.2 g of Tamol NNO are introduced into the bowl of a ROWENTA MULTIXER mixer-granulator. After 2 minutes of dry mixing, the

result is moistened with 35 g of water and agitated for 4 minutes; the granules thus obtained are then dried in a sterilizer for 18 hours at 35°C.

In the end, granules are obtained that have a hard consistency and the following characteristics:

-	Content of active material (Lindane, Anthraquinone, Copper oxynate)	/17
	. . . . .	65 %
-	Dry extract at 105°C	97 %
-	Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm)	90.3%
-	Apparent density	0.82
-	Breakdown speed (remainder after 1 minute)	12.1%

#### EXAMPLE 18

The procedure is as in Example 17 from a mixture that consists of 13 parts of Lindane, 13 parts of anthraquinone, 7.7 parts of copper oxyquinoleate, 26.3 parts of Endosulfan, 10 parts of iron oxide, 1 part of Orange Sulfacide JR powder coloring agent, and 22 parts of Omyalite 90 (calcium carbonate sold by OMYA). However, before crushing this with a jet air dryer, the mixture is first ground in a drill crusher. In order to granulate 200 g of this mixture that has first been finely crushed, the procedure is as in the preceding examples with 12 g of Sopropo T 36 binder by moistening with a solution of 3 g of Sunaptol OP in 38 g of water. Granulation takes place in around 5 minutes; the moist granules are dried at 30°C for 55 minutes in an air dryer.

Granules thus obtained have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material (Lindane, Endosulfan, Anthraquinone, Copper oxynate) . . . . . 60 %
- Dry extract at 105°C . . . . . 97 %
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 85.6%
- Apparent density . . . . . 0.86
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 19 %

These granules, which have two insecticides, a fungicide, and a repellent for crows, may be used for treating cereal seeds at a dose of 400 g per quintal of seeds.

#### EXAMPLE 19

/18

A mixture of 90.7 parts of Atrazine at 97% purity and 7.3 parts of Sopropo T 36 is crushed in a FORPLEX drill crusher with a grated grid as a selector with a 0.3 mm opening. 12 kg of the powder thus obtained are introduced into a LÖDIGE FM 50 mixer supplied with blades and a liquid injection tube with a 1.6 mm pipe. The mixing ploughs and the blades are started, and dry mixing proceeds for 1 minute; then 2.58 kg of granulation liquid is injected over 2 minutes that consists of 15 parts of water and 1 part of Solutene DZ (glycol with modified dispersing properties sold by PCUK).

Granulation is obtained in 5 minutes; the temperature of the mixture, which initially is 16°C, rises to 26°C by the time granulation ends. After drying in a sterilizer at 105°C for 2 hours, the granules obtained have a hard consistency and the following characteristics:

- Content of active material . . . . . 88.5%
- Dry extract at 105°C . . . . . 98.5%
- Size analysis (between 0.8 and 1.6 mm) . . . . . 67 %

- Apparent density . . . . . 0.56
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 9.1%

#### EXAMPLE 20

As in Example 19, a mixture of 88 parts of Atrazine, 7.7 parts of Sopropo T 36, and 4.3 parts of Argirec is crushed.

Moistening and granulation are carried out in a double seal Turbosphere mixer from MORITZ that has a useable capacity of 10 liters and is supplied with a mixer and a supplementary mixing turbine. 2.5 kg of crushed powder is loaded in the mixer, and after the agitation speed has been regulated to 480 RPM, 525 g of a liquid that consists of 2.5 parts of Solutene DZ and 35 parts of water are introduced over 15 seconds. Granulation occurs in 3½ minutes. The agitation speed is reduced to 80 RPM, and the result is vacuum dried for 30 minutes; the temperature of the oil in the double seal is 105°C.

The granules thus obtained have a hard consistency and the following characteristics: /19

- Content of active material . . . . . 84 %
- Dry extract at 105°C . . . . . 97 %
- Size analysis (between 0.315 and 1.6 mm) . . . . . 81 %
- Apparent density . . . . . 0.58
- Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . . 1.8%

#### EXAMPLE 21

A mixture of 93 parts of Simazine with a 97% purity and 7 parts of Sopropo T 36 binder is crushed in a Forplex drill crusher with a grated grid as a selector with a 0.3 mm opening. 12 kg of the powder thus obtained are introduced into a Lödige FM50 mixer supplied with blades

D3

and a liquid injection tube with a 1.6 mm pipe. The mixing ploughs and the blades are started, and dry mixing proceeds for 1 minute; then 2.220 kg of water are injected over 2 minutes, and the result is mixed for 5 minutes. When mixing ends, the moist powder obtained is extruded in an Alexanderwerk type GA 65 apparatus (speed: reference 1, opening diameter matrix 1.5 mm, with blade scraper). The rods obtained are dried at 80°C for 40 minutes in an air dryer; these have a hard consistency and the following characteristics:

-	Content of active material . . . . .	90	%
-	Dry extract at 105°C . . . . .	98.9	%
-	Rod diameter . . . . .	1.5	mm
-	Rod length . . . . .	1 to 6	mm
-	Apparent density . . . . .	0.48	
-	Breakdown speed (remainder after 1 minute) . . . . .	7.8	%

#### CLAIMS

/20

1. Solid granules with phytopharmaceutical activity characterized such that they contain from 60 to 95% by weight of active material and from 3 to 25% by weight of a maleic anhydride and di-isobutylene copolymer in the form of an alkaline or ammonium salt.

2. Granules in accordance with Claim 1, characterized such that they moreover contain up to 7% by weight of a dispersing agent, and preferably between 2 and 4%.

3. Granules in accordance with Claim 1 or 2, characterized such that they contain up to 25% by weight of auxiliary products and/or up to 25% by weight of inert loads.

4. Granules in accordance with Claim 1, 2, or 3, characterized such that the maleic anhydride/di-isobutylene molar ratio of the copolymer is around 1.

5. A process for granulating solid substances with phytopharmaceutical activity, characterized such that a maleic anhydride and diisobutylene copolymer are used as a binder in the form of an alkaline or ammonium salt.